

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

0028
AF

(11)Publication number : 2002-080503
(43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C08F 2/18

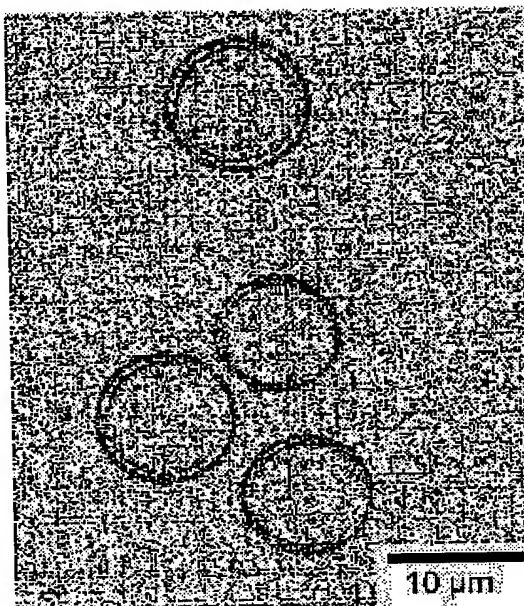
(21)Application number : 2000-267708 (71)Applicant : NEW INDUSTRY RESEARCH ORGANIZATION
(22)Date of filing : 04.09.2000 (72)Inventor : OKUBO MASAYOSHI
MINAMI HIDETO

(54) HOLLOW POLYMER FINE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hollow polymer fine particle comprising a shell of single layer structure, having a high porosity by a short process and by a simple method.

SOLUTION: A mixture of (i) a crosslinkable monomer (B) (or a mixture of the crosslinkable monomer (B) and a monofunctional monomer (B')), (ii) an initiator (C) and (iii) a slightly water-soluble solvent (D) having low solubility of a polymer obtained from the crosslinkable monomer (B) is dispersed in an aqueous solution of a dispersion stabilizer (A), and a suspension polymerization is carried out to give the hollow polymer fine particle comprising the shell of the single layer structure composed of the polymer of the crosslinkable monomer or a copolymer of the crosslinkable monomer and the monofunctional monomer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80503

(P2002-80503A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 F 2/18

識別記号

F I

C 0 8 F 2/18

テマート* (参考)

4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-267708(P2000-267708)

(22) 出願日 平成12年9月4日 (2000.9.4)

(71) 出願人 800000057

財団法人新産業創造研究機構

兵庫県神戸市中央区港島南町1丁目5-2

(72) 発明者 大久保 政芳

兵庫県神戸市東灘区向洋町中2-1-214-122

(72) 発明者 南 秀人

兵庫県神戸市北区鈴蘭台西町3-12-57-146

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

Fターム(参考) 4J011 AA05 AA08 JA06 JA07 JA08

JB02 JB06 JB22 JB25 JB26

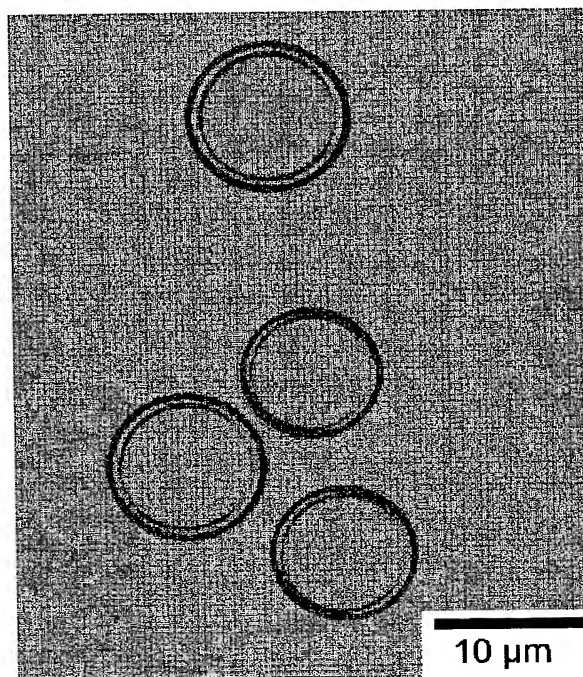
JB27

(54) 【発明の名称】 中空高分子微粒子及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造する。

【解決手段】 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、(ii)開始剤(C)及び(iii)架橋性モノマー(B)から得られるポリマーに対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)の混合物を分散させ、懸濁重合を行うことにより、シェルが架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体又は架橋性モノマーと単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有する中空高分子微粒子を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも 1 種の架橋性モノマーの重合体もしくは共重合体、又は、少なくとも 1 種の架橋性モノマーと少なくとも 1 種の単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする中空高分子微粒子。

【請求項 2】 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも 1 種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) と少なくとも 1 種の単官能性モノマー (B') との混合物、(ii) 開始剤(C)及び(i) 少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) から得られる重合体もしくは共重合体又は少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) と少なくとも 1 種の単官能性モノマー (B') との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の中空高分子微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、中空高分子微粒子、より詳しくは、シェルが架橋され、空隙率の大きい中空高分子微粒子、及びその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、塗料、紙塗工用組成物等のコーティング剤には、隠蔽性を付与する目的で、炭酸カルシウムやクレー等の無機質粒子が添加されている。

【0003】 しかし、これら無機質粒子はその重量が重いため、最近では、この無機質粒子に代えて、中空重合体粒子が使用されるようになってきた。この中空重合体粒子は、中空であるため軽量であり、またこの中空内で光が乱反射するため隠蔽性、白色度、光沢などの光学的性質に優れ、更に、中空部が存在するために断熱効果をも有している。

【0004】 従来、中空高分子微粒子の製造法として、以下に示す 2 種類の製法が知られている。一つの方法は、特開平 6-248012 号に記載の方法である。この方法は、a) カルボキシル基含有単量体 20~60 重量%及びこれと共重合可能なモノマー 80~40 重量%との共重合体からなる中心層重合体、b) カルボキシル基含有単量体 1~12 重量%及びこれと共重合可能なモノマー 99~88 重量%との共重合体からなる中間層重合体、及びカルボキシル基を含まない単量体の重合体からなる表面層重合体からなる少なくとも 3 層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスの pH を 8 以上とし、次いで、酸を添加して該ラテックスの pH を 7 以下とする方法である。

【0005】 また、他の方法は、特開平 8-20604 号に記載の方法である。この方法は、下記の親水性有機溶媒 (f) に下記の (a) ~ (e) を分散させて分散系

を調製する工程と、上記分散系を構成する (a) ~

(e) のうち上記の水不溶性単量体 (a)、水不溶性有機溶媒 (c)、油溶性重合開始剤 (e) の溶解度を低下させることにより上記の種重合体粒子 (b) に上記の水不溶性単量体 (a)、水不溶性有機溶媒 (c)、油溶性重合開始剤 (e) を吸収させる工程と、上記の種重合体粒子 (b) 中で上記の水不溶性単量体 (a) を選択的に重合させる工程とを備えたことを特徴とする中空重合体粒子の製法である：

10 (a) 重合性反応基を 2 個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体、(b) 上記水不溶性単量体 (a) に溶解しないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子、(c) 上記水不溶性単量体 (a) から形成される重合体および上記種重合体粒子 (b) を溶解しないしこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒、(d) 分散安定剤、(e) 油溶性重合開始剤、(f) 上記水不溶性単量体 (a) を溶解し、且つこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子 (b) を溶解しない親水性有機溶媒。

20 【0006】 この従来法においては、まず、いわゆる動的膨潤法を利用して、例えばポリスチレン粒子等の種重合体粒子 (b) 中に、ジビニルベンゼン等の単量体

(a)、トルエン等の水不溶性有機溶媒 (c)、及びアゾビスイソプロピロニトリル等の油溶性重合開始剤 (e) を吸収させることにより、該種重合体粒子 (b) を膨潤しないし溶解させる。

30 【0007】 これにより、上記水不溶性有機溶媒 (c) が種重合体粒子 (b) を溶解するため、この種重合体粒子 (b) の溶解物、上記単量体 (a)、水不溶性有機溶媒 (c) 及び油溶性重合開始剤 (e) が混在した液滴が得られる。この状態で昇温すると、油溶性重合開始剤 (e) が存在するので、上記液滴内の単量体 (a) が重合 (シード重合) し、単量体 (a) の重合皮膜からなるシェルの形成し、その内部には水不溶性有機溶媒 (c) に溶解した種重合体 (b) が存在する。こうして得られた粒子を乾燥すると、コア部の水不溶性有機溶媒 (c) が揮発し、種重合体 (b) は、単量体 (a) の重合皮膜からなるシェルの内側に付着して、第 2 のシェルの構成する。その結果、2 層構造のシェルを有する中空高分子微粒子が得られる。

40 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開平 6-248012 号に記載の方法では、上記のように、中心層重合体を形成する工程、中間層重合体を形成する工程、表面層重合体を形成する工程の少なくとも 3 工程を要して少なくとも 3 層構造の重合体粒子を含有するラテックスを調製し、更に該ラテックスを、塩基処理する工程及び酸処理する工程を行うという煩雑で多数の工程を必要とする点において、尚改良の余地が大きい。また、この方法により製造される微粒子は、該公報の実施例では殻厚 30~45 nm の 3 層構造の殻を有する中空粒子を得ている

が、元来、少なくとも3層以上の積層構造を有する重合体粒子をまず調製しなければならないという問題点がある。

【0009】一方、上記特開平8-20604号に記載の方法においても、前記親水性有機溶媒(f)に前記(a)～(e)を分散させて分散系を調製する工程、動的膨潤法による種重合体粒子(b)を膨潤させる工程、及び引き続くシード重合工程の3工程を必要とし、しかも、前記種重合体粒子(b)をはじめとする各種の原料や溶媒を必要とする点で尚改良の余地がある。

【0010】特に、種重合体粒子(b)の使用は必須であり、例えば、コロイド・アンド・ポリマー・サイエンス(Colloid & Polymer Science)第276巻第7号(1998)第638～642頁の例えば第638頁のアブストラクト欄には、上記動的膨潤法を用いる場合、種重合体(b)(ポリスチレン)が存在しないと、中空高分子微粒子が製造できない旨記載されている。

【0011】また、上記特開平8-20604号の方法により得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが、上記単量体(a)の重合皮膜と該皮膜の内側に形成された種重合体(b)由来の皮膜との2層構造となっているので、合成行程も煩雑である。特に、合成は、種重合体の合成を予め行った後、モノマーと混合した後分散させ、重合を行うという段階を経なければならない。

【0012】また、中空高分子微粒子は、空隙率が高いことが望まれる場合がある。

【0013】従って、本発明の目的は、シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子を提供することにある。

【0014】また、本発明の他の目的は、かかる中空高分子微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造し得る方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行い、特に上記特開平8-20604号の方法を改良する観点から検討を重ねた。その結果、驚くべきことに、従来必須とされていた上記種重合体粒子(b)を使用しなくても、分散安定剤(A)の水溶液中で、架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び特定の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応に供するという、簡単な工程で中空高分子微粒子を製造できるということを見出した。

【0016】更に、本発明者らは、上記方法で得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが上記架橋性モノマー(B)の重合皮膜又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物の共重合皮膜からなる単層構造であり、空隙率も大きいことを見出した。

【0017】本発明は、これら知見に基づき、更に検討を加えて完成されたものであって、次の発明を提供する

ものである。

【0018】項1 シェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする中空高分子微粒子。

【0019】項2 シェルの厚さが0.01～4 μ m、空隙率が50～80%であり、平均粒子径が0.1～30 μ mである上記項1に記載の中空高分子微粒子。

【0020】項3 シェルが、少なくとも1種の架橋性モノマー10～100重量%と単官能性モノマー90～0重量%との重合体又は共重合体からなる上記項1又は2に記載の中空高分子微粒子。

【0021】項4 シェルが、少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体からなる上記項1～3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

【0022】項5 架橋性モノマーが、重合性2重結合を2個以上有する多官能性モノマーの少なくとも1種(特に、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート及びテトラエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種)であり、単官能性モノマーが、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体及びジオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1～3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

【0023】項6 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との混合物、(ii)開始剤(C)及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする上記項1に記載の中空高分子微粒子の製造方法。

【0024】項7 溶媒(D)が、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒(D)と水間の界面張力(γ^k)と、架橋性モノマー(B)を溶媒(D)に溶解してなる溶液又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物を溶媒(D)に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間

10

20

30

40

50

の界面張力 (γ^p) (mN/m) との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^p$ のような条件が成立する溶媒である上記項 6 に記載の製造方法。

【0025】項 8 分散安定剤 (A) が、高分子分散安定剤 (特に、ポリビニルアルコール) であり、架橋性モノマー (B) が、重合性 2 重結合を 2 個以上有する多官能性モノマーの少なくとも 1 種 (特に、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート及びテトラエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種) であり、単官能性モノマー (B') が、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体及びジオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、開始剤 (C) が、単量体に可溶なものであって、アゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロペルオキシド、 t -ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ- t -ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等から選ばれる少なくとも 1 種の開始剤であるか、または、光重合開始剤であり、溶媒 (D) が、炭素数 8~18 (特に 12~18) の飽和炭化水素であることを特徴とする上記項 6 又は 7 に記載の製造方法。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、まず、本発明の製造法について説明し、次いで、本発明の中空高分子微粒子について説明する。

【0027】本発明の中空高分子微粒子の製造法

本発明の製造法は、前記のように、分散安定剤 (A) の水溶液中で、(i) 少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B)、又は、少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) と少なくとも 1 種の単官能性モノマー (B') との混合物、(ii) 開始剤 (C) 及び (iii) 少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) の重合体若しくは共重合体又は少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) と少なくとも 1 種の単官能性モノマー (B') との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒 (D) からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応を行うことを特徴とする中空高分子微粒子の製造方法を提供するものである。

【0028】分散安定剤 (A)

本発明で使用する分散安定剤 (A) は、上記架橋性モノマー (B) (又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物)、開始剤 (C) 及び溶媒 (D) からなる混合物を水中に分散して形成した液滴が合一しないようにする作用を有するものが広い範囲から使用でき、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ (ハイドロオキシステアリン酸- g -メタクリル酸メチル- c -メタク

リル酸) 共重合体等の高分子分散安定剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。このなかでも、ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤が好ましい。

【0029】これら分散安定剤 (A) の使用量は、広い範囲から選択できるが、一般には、

①架橋性モノマー (B) 又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物 + ②開始剤 (C) + ③溶媒 (D) の合計 1 重量部に対して、0.001~1 重量部、特に 0.01~0.1 重量部とするのが好ましい。

【0030】また、分散安定剤 (A) の水溶液において、分散安定剤 (A) の濃度は上記液滴が合一しないような濃度となるように適宜選択すればよい。一般には、分散安定剤水溶液の濃度は、0.001~10 重量%、特に 0.1~0.5 重量%の範囲に調整するのが好ましい。

【0031】架橋性モノマー (B) 及び単官能性モノマー (B')

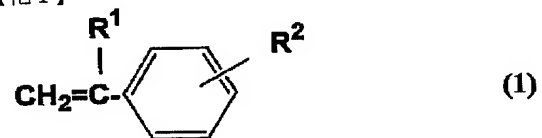
架橋性モノマー (B) としては、重合性反応基、特に重合性 2 重結合を 2 個以上 (特に、2~4 個) 有する多官能性モノマーが例示でき、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートが挙げられる。これらは単独であるいは 2 種以上を混合して使用できる。

【0032】また、架橋性モノマー (B) は、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合性反応基を 1 個有する単官能性モノマー (B') と併用してもよい。かかる単官能性モノマー (B') としては、例えば、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体、ジオレフィン等が挙げられる。これらは単独であるいは 2 種以上を混合して使用できる。

【0033】上記モノビニル芳香族単量体としては、下記一般式 (1) で表されるモノビニル芳香族炭化水素、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルビフェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルナフタレン等が挙げられる。

【0034】

【化 1】



【0035】[式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 R^2 は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、 $-SO_3Na$ 基、低級アルコキシ基、アミノ基又はカルボキシ基を示す。]

上記一般式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル基又は塩素原子が好ましく、 R^2 は、水素原子、塩素原子、メチル基又は $-SO_3Na$ 基であるのが好ましい。

【0036】上記一般式(1)で示されるモノビニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等があげられる。更に、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルビフェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルナフタレンとしては、ビニルビフェニル、メチル基、エチル基等の低級アルキル基で置換されているビニルビフェニル、ビニルナフタレン、メチル基、エチル基等の低級アルキル基で置換されているビニルナフタレン等を例示できる。これらモノビニル芳香族単量体は、単独であるいは2種類以上併用することができる。

【0037】また、上記アクリル系単量体としては、下記の一般式(2)で表されるアクリル系単量体が挙げられる。

【0038】

【化2】



【0039】〔式中、 R^3 は、水素原子又は低級アルキル基を示し、 R^4 は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基、低級アミノアルキル基又はジ(C1-C4アルキル)アミノ(C1-C4)アルキル基を示す。〕

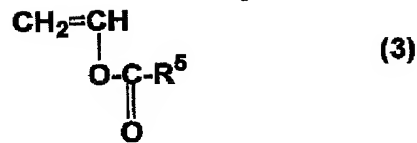
一般式(2)において、 R^3 は、水素原子又はメチル基であるのが好ましく、 R^4 は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、フェニル基、低級ヒドロキシアルキル基、低級アミノアルキル基が好ましい。

【0040】上記アクリル系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルエキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 γ -ヒドロキシブチル、アクリル酸 δ -ヒドロキシブチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 γ -アミノプロピル、アクリル酸 γ -N、N-ジエチルアミノプロピル等が挙げられる。

【0041】上記ビニルエステル系単量体としては、下記の一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0042】

【化3】



【0043】〔式中、 R^5 は水素原子又は低級アルキル基を示す。〕

上記ビニルエステル系単量体の具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

【0044】上記ビニルエーテル系単量体としては、下記の一般式(4)で表されるビニルエーテル系単量体が挙げられる。

【0045】

【化4】



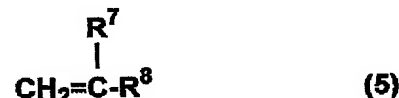
【0046】〔 R^6 は、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を示す。〕

上記ビニルエーテル系単量体の具体例としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル n -ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0047】上記モノオレフィン系単量体としては、下記の一般式(5)で表されるものが挙げられる。

【0048】

【化5】



【0049】〔式中、 R^7 及び R^8 は、水素原子又は低級アルキル基であり、それぞれ異なっても同一でもよい。〕

上記モノオレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。

【0050】上記ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンをあげることができる。

【0051】さらに、ジオレフィン類である、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等も単官能性単量体に含めることができる。

【0052】そして、上記架橋性モノマー(B)とその他の単官能性モノマー(B')との好適な組合わせとしては、単官能性モノマー(B')として、スチレン単独、アクリル酸エステル単独、メタクリル酸エステル単独、スチレンとアクリル酸エステル、スチレンとメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとメタクリル酸エ

ステル、スチレンとアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルと、架橋性モノマー (B) としてジビニルベンゼンの組合わせが挙げられる。

【0053】上記単官能性モノマー (B') を併用する場合、架橋性モノマー (B)、即ち、重合性官能基を2個以上有する多官能性単量体の含有割合は、単官能性モノマー (B') と架橋性モノマー (B) との合計量に対して、架橋性モノマー (B) が10重量%以上、特に30重量%以上であるのが好ましい。

【0054】これらモノマーを重合させて得られるシェルは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー (B) 10~100重量%、特に30~100重量%及び上記少なくとも1種の単官能性モノマー (B') 90~0重量%、特に70~0重量%からなる重合体又は共重合体から構成される。

【0055】上記架橋性モノマー (B) の使用量は、架橋性モノマー (B) と上記単官能性モノマー (B') との混合物の使用量は、目的とする中空高分子微粒子の粒子径、シェルの厚さ等に応じて適宜選択できるが、一般には、前記溶媒 (D) 1重量部に対して0.1~2重量部、特に0.5~1重量部とするのが好ましい。

【0056】開始剤 (C)

本発明で使用する開始剤 (C) は、上記液滴中で、架橋性モノマー (B) 又は架橋性モノマー (B) と上記単官能性モノマー (B') との混合物の重合を開始させるものであり、油溶性の重合開始剤が広く使用できる。例えば、ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等の単量体に可溶なものが挙げられる。また、紫外線等の光により重合開始する光重合開始剤を用いてもよい。このような光重合開始剤としては、油溶性であれば、特に制限されるものではなく、従来から使用されているものが挙げられる。

【0057】上記開始剤 (C) の使用量は、架橋性モノマー (B) 1重量部又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物1重量部に対して、0.005~0.1重量部、特に0.01~0.05重量部とするのが好ましい。

【0058】溶媒 (D)

本発明で使用する溶媒 (D) は、上記架橋性モノマー (B) 又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物、及び重合開始剤 (C) を溶解するが、少なくとも1種の架橋性モノマー (B) から得られる重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー (B) と少なくとも1種の単官能性モノマー (B') との共重合体に対する相溶性が低く、これら重合体又は共重合体の相分離を促進し、且つ、架橋性モノマー (B) の重合被膜又は架橋性モノマー (B) と単官

能性モノマー (B') との混合物の重合皮膜の形成を妨げないものであれば、各種の有機溶媒が使用できる。

【0059】上記溶媒 (D) としては、例えば、炭素数8~18、特に炭素数12~18の飽和炭化水素類等が例示できる。特に好ましい溶媒 (D) としては、ヘキサデカンが挙げられる。

【0060】本発明では、上記溶媒 (D) としては、上記炭化水素類に限定されず、少なくとも1種の架橋性モノマー (B) の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー (B) と少なくとも1種の単官能性モノマー (B') との共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒 (D) と水間の界面張力 (γ^x) と、本発明製造方法の条件下で架橋性モノマー (B) を溶媒 (D) に溶解してなる溶液又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物を溶媒 (D) に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間の界面張力 (γ^y) (mN/m) との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^y$ のような条件が成立する溶媒が広く使用できる。

【0061】上記溶媒 (D) の使用量は、広い範囲から適宜選択できるが、一般には、モノマー (即ち、架橋性モノマー (B)、又は架橋性モノマー (B) と単官能性モノマー (B') との混合物) 1重量部に対して、1~5重量部、特に1~2重量部とするのが好ましい。

【0062】分散工程

本発明では、上記分散安定剤 (A) の水溶液中に、架橋性モノマー (B) (又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー (B') との混合物)、開始剤 (C) 及び前記溶媒 (D) を前記使用割合で含有する混合物を分散させ、懸濁重合を行なう。

【0063】架橋性モノマー (B) (又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー (B') との混合物)、開始剤 (C) 及び前記溶媒 (D) の混合物は、均一溶液となっているのが好ましく、これら3成分を混合することにより形成される。混合時の温度としては特に限定はなく、例えば、0~30℃程度で混合すればよい。

【0064】こうして得られた架橋性モノマー (B) (又は架橋性モノマー (B) と前記単官能性モノマー (B') との混合物)、開始剤 (C) 及び前記溶媒 (D) の均一溶液を、次いで、上記分散安定剤 (A) の水溶液中で分散させる。

【0065】該均一溶液は、分散安定剤 (A) の水溶液100重量部当たり、1~50重量部、特に3~20重量部となるような量で使用するのが好ましいが、特にこの範囲に限定されるものではない。

【0066】分散方法としては、ホモジナイザーや膜乳化法など機械的せん断力による分散方法等の公知の方法が種々採用できる。分散の際の温度条件は、使用開始剤の分解に影響する温度以下であれば限定されるものではないが、通常は、室温付近以下、特に0~30℃程度であ

るのが好ましい。

【0067】上記分散方法では、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一溶液が分散されて形成される液滴の大きさは単分散ではなく、一般に種々の異なる粒子径の液滴が混在したものとなる。従って、最終的に得られる中空高分子微粒子も異なる粒子径を有する。

【0068】一方、分散方法を選択することにより、液滴の大きさを均一にして、単分散の液滴を得ることもできる。そのような単分散液滴を得る方法としては、例えば、多孔質ガラス(SPG)を利用した膜乳化法による単分散液滴を作製する方法を挙げることができる。このような粒子径が均一に揃った単分散の液滴を調製した場合は、最終的に得られる中空高分子微粒子も粒子径が均一に揃った単分散となる。

【0069】いずれの場合も、上記液滴の平均粒子径は、所望とする中空高分子微粒子の平均粒子径に応じて適宜決定すればよいが、一般には0.1~30 μ m、特に0.5~10 μ mとするのが好ましい。

【0070】懸濁重合

こうして得られた架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物が分散された分散安定剤(A)の水溶液を、懸濁重合に供するには、該水溶液を攪拌しながら加熱すればよい。

【0071】加熱温度としては、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)が開始剤(C)により重合開始されるに足りる温度であれば特に限定されないが、一般には、30~90℃、特に50~70℃が好ましい。

【0072】懸濁重合は、所望の中空高分子微粒子が得られるまで行う。懸濁重合に要する時間は、使用する架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の種類等により変動するが、一般には3~24時間程度である。

【0073】また、懸濁重合に際しては、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0074】こうして懸濁重合を行うことにより、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)が重合する。得られた架橋性モノマー(B) (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)の重合体は、溶媒

(D)の存在により、相分離が促進され、その結果、単層構造のシェル、即ち、架橋性モノマー(B)の重合体 (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との共重合体)のみからなるシェルが形成される。一方、コア部には、溶媒(D)が内包された状態となる。

【0075】このようにして得られた中空高分子微粒子は、分散液(サスペンション)のままで使用してもよく、また、濾過し必要に応じて水洗した後、粉体の形態で、各種用途に供することができる。さらに、サスペンションや粉体の形態の中空重合体粒子を、温度20~300℃、圧力1~100000Pa程度の条件下で乾燥する方法、自然蒸発、減圧処理等により、中空部に存在する溶媒(D)を除去した形態で各種用途に供することもできる。

【0076】なお、本発明において、中空高分子微粒子の中空とは、中空部に空気が存在する場合だけでなく、上記溶媒(D)等が中空部に存在している場合も含む趣旨である。これは、中空部に溶媒等が存在しても、ポリマーピグメントとしての隠蔽性付与効果や光沢性付与効果を有するからである。

【0077】本発明の中空高分子微粒子

本発明の方法により得られる中空高分子微粒子は、既述のように、そのシェルが、実質上架橋性モノマー(B)の重合体 (又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との共重合体) からなる単層構造であり、この点において、前記従来法により得られる3層構造又は2層構造の中空高分子微粒子とは大きく異なっている。

【0078】シェルの構成するポリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー(B)10~100重量%、特に30~100重量%及び上記少なくとも1種の単官能性モノマー(B')90~0重量%、特に70~0重量%からなる重合体又は共重合体であるのが好ましい。また、シェルの構成するポリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体であつてもよい。

【0079】本発明では、架橋性モノマー(B)の使用量等にもよるが、一般にシェルが強固で、空隙率が大きいという特徴を有する。典型的には、本発明の中空高分子微粒子のシェルの厚さは、0.01~4 μ m、特に0.05~1 μ mである。また、空隙率は、50~80%、特に60~70%である。

【0080】ここで、本明細書において、「空隙率」は、下記の式に従い算出されるものである。

【0081】空隙率(%) = $(r_1/r_2)^3 \times 100$

(式中、 r_1 は、中空粒子の半径(シェルの外径の1/2)であり、 r_2 は、中空部分の半径(シェルの内径の1/2)である。)

また、本発明の中空高分子微粒子の粒子径は、前記液滴

10

20

30

40

50

の大きさを変化させることにより調節することが出来るが、一般には、本発明の中空高分子微粒子の平均粒子径は、 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 、特に $0.5\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあるのが好ましい。この場合の中空高分子微粒子の粒子径は、電子顕微鏡あるいは光学顕微鏡により測定した場合の粒子径である。

【0082】また、既述のように、前記懸濁重合の前に粒子径の揃った単分散の液滴を調整すると、得られる本発明の中空高分子微粒子も粒子径の揃った単分散となる。

【0083】

【発明の効果】本発明の中空高分子微粒子は、有機白色顔料として、或いは紙の塗工剤中に添加するポリマーピグメントとして、或いはマイクロカプセル担体として使用できる。

【0084】特に、本発明の中空高分子微粒子は、粒径が大きいかつ空隙率が大きいため、その中空部に多くの空気を含有することができ、この結果、断熱性や遮音性等の特性を付与することも可能となる。

【0085】さらに、本発明により得られる中空重合体粒子は、空隙率が大きくその皮膜が薄いため、低分子量物質を粒子内部から外部へ拡散させる機能も有する。したがって、この発明により得られる中空重合体粒子は、ドラッグデリバリーシステムや、香料等を封入したマイクロカプセルとして使用することも可能である。

【0086】また、本発明の製法は、アルカリ処理等を必要としないため、得られる中空重合体粒子は、耐アルカリ性等の特性も優れている。

【0087】更に、本発明の中空重合体粒子の製法は、特殊な設備や装置を必要とせず、低コストで簡単に行うことができ、高性能の中空高分子粒子を簡便に提供することが可能となる。

【0088】

【実施例】つぎに、実施例及び比較例を掲げて本発明をより詳しく説明する。これら実施例は本発明の理解を容易にするためのものであって、本発明を限定するものではなく、種々の変更が可能である。

【0089】実施例1

(a)分散安定剤(A)としてポリビニルアルコール(重合度1700,ケン化度88%)50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー(B)としてジビニルベンゼン250mg、開始剤(C)として過酸化ベンゾイル5mg、溶媒(D)としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

【0090】懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度のものであった。

【0091】(b)次いで、懸濁液を窒素ガス雰囲気下で、攪拌しながら 70°C で加熱し、24時間懸濁重合さ

せた。

【0092】得られた分散液を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡写真を図1に示す。

【0093】(c)上記で得られた分散液を濾紙を用いて濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約 70°C 、圧力約100000Pa(大気圧下)の条件下で乾燥することにより、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0094】得られた中空高分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であった。空隙率は、約60%であった。

【0095】実施例2

(a)分散安定剤(A)としてポリビニルアルコール(重合度1700,ケン化度88%)50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物として、ジビニルビフェニル51.7重量%、エチルビニルビフェニル23.6重量%、メチルビニルビフェニル6.2重量%、ビニルビフェニル5.8重量%及びその他非重合性成分(ジエチルビフェニル、エチルビフェニル等)12.7重量%からなる混合物250mg、開始剤(C)として過酸化ベンゾイル5mg、溶媒(D)としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

【0096】懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度のものであった。

【0097】(b)次いで、懸濁液を窒素ガス雰囲気下で、攪拌しながら 70°C で加熱し、24時間懸濁重合させた。

【0098】得られた分散液を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡写真を図2に示す。

【0099】(c)上記で得られた分散液を濾紙を用いて濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約 70°C 、圧力約100000Pa(大気圧下)の条件下で乾燥することにより、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0100】得られた中空高分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されてい

た。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であった。空隙率は、約60%であった。

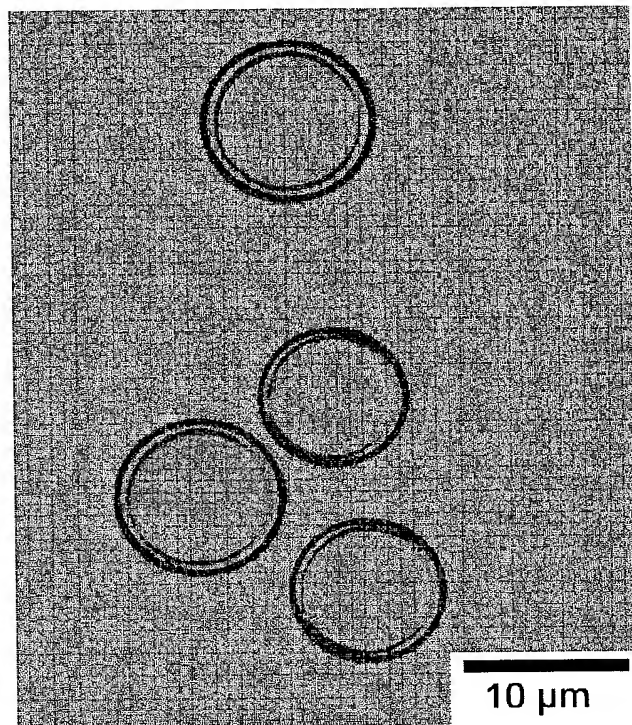
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1において製造された本発明の中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真（顕微*

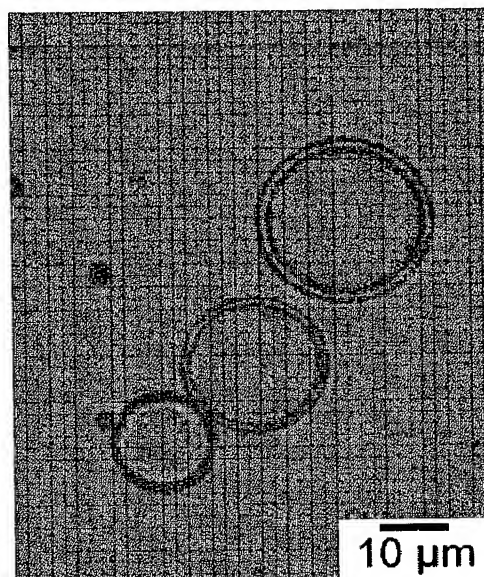
*鏡写真）である。

【図2】図2は、実施例2において製造された本発明の中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真（顕微鏡写真）である。

【図1】



【図2】



*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

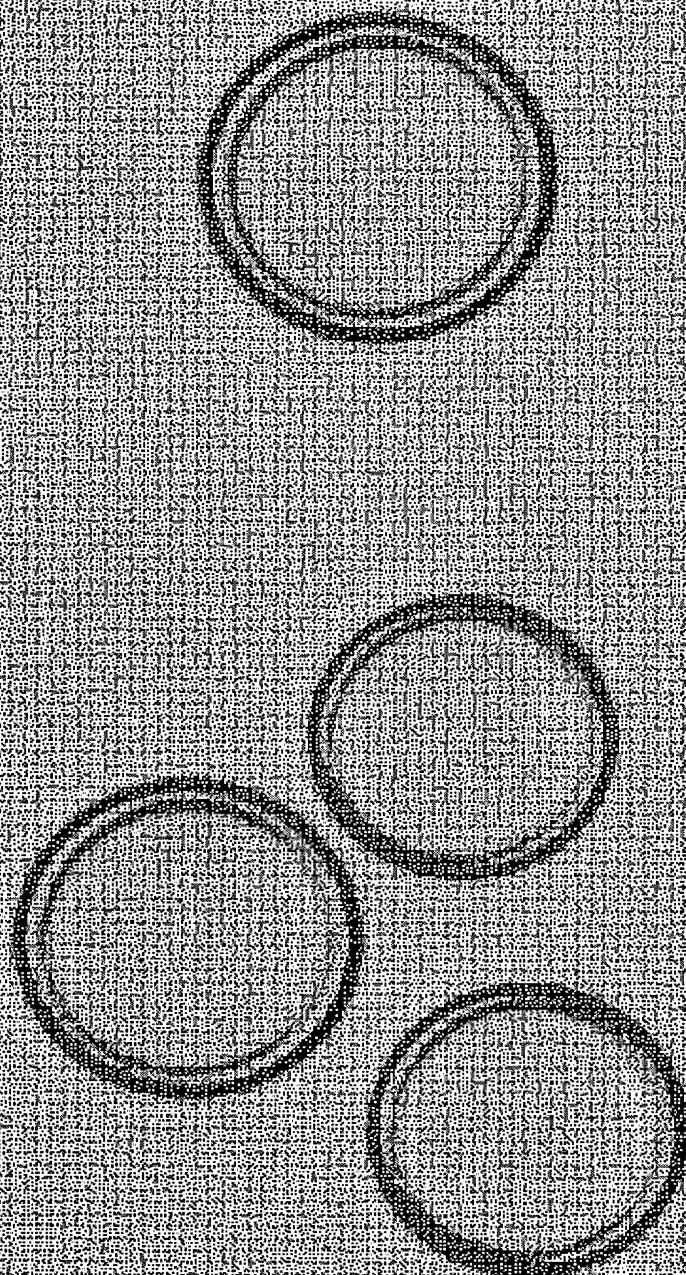
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The hollow macromolecule particle characterized by having the monolayer structure where are the hollow macromolecule particle which consists of shell and a centrum, and shell consists of the polymer of at least one sort of cross-linking monomers, a copolymer, or a copolymer of at least one sort of cross-linking monomers, and at least one sort of monofunctional nature monomers.

[Claim 2] the inside of the water solution of a distributed stabilizer (A) -- (i) -- at least one sort of cross-linking monomers (B) -- Or the mixture of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'), (ii) Initiator (C) Reach (iii). As opposed to the polymer obtained from at least one sort of cross-linking monomers (B), a copolymer, or the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B') The manufacture approach of the hollow macromolecule particle according to claim 1 characterized by distributing the mixture which consists of a solvent of water poor solubility with low compatibility (D), and performing a suspension polymerization.

[Translation done.]



10 μm

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] In more detail, a bridge is constructed over shell and this inventions are a hollow macromolecule particle, and a hollow macromolecule particle with large voidage and the thing about the process.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, minerals particles, such as a calcium carbonate and clay, are added by coating agents, such as a coating and a constituent for paper coating, in order to give concealment nature.

[0003] However, since that weight of these minerals particle is heavy, recently, it replaces with this minerals particle and a hollow polymer particle has come to be used. Since this hollow polymer particle is hollow, it is lightweight, and in order that light may reflect irregularly within this hollow, it excels in optical property, such as concealment nature, a whiteness degree, and gloss, and further, since a centrum exists, it also has adiabatic efficiency.

[0004] Conventionally, two kinds of processes shown below are known as a manufacturing method of a hollow macromolecule particle. One approach is an approach given in JP,6-248012,A. The main layer polymer with which this approach consists of 20 - 60 % of the weight of a carboxyl group content monomers, and a this and 80 - 40 % of the weight [of copolymerizable comonomers] copolymer, b) The interlayer polymer which consists of 1 - 12 % of the weight of carboxyl group content monomers, and a this and 99 - 88 % of the weight [of copolymerizable comonomers] copolymer, And it is the approach of adding a base to the latex containing the polymer particle which consists of a surface layer polymer which consists of a polymer of the monomer which does not contain a carboxyl group and which has a three-tiered structure at least, making pH of this latex eight or more, adding an acid subsequently, and making pH of this latex seven or less.

[0005] Moreover, other approaches are approaches given in JP,8-20604,A. The process which this approach makes the following hydrophilic organic solvent (f) distribute following (a) - (e), and prepares a dispersed system, The water-insoluble nature monomer of the above among (a) - (e) which constitutes the above-mentioned dispersed system (a), The process which makes the above-mentioned seed polymer particle (b) absorb the above-mentioned water-insoluble nature monomer (a), a water-immiscible organic solvent (c), and an oil solubility polymerization initiator (e) by reducing the solubility of a water-immiscible organic solvent (c) and an oil solubility polymerization initiator (e), The water-insoluble nature monomer containing the monomer which has two or more : (a) polymerization sexual response radicals which are the processes of the hollow polymer particle characterized by having the process to which the polymerization of the above-mentioned water-insoluble nature monomer (a) is alternatively carried out in the above-mentioned seed polymer particle (b), (b) The seed polymer particle which absorbs and swells the dissolution thru/or this in the above-mentioned water-insoluble nature monomer (a), (c) The water-immiscible organic solvent which makes the dissolution thru/or this swell the polymer and the above-mentioned seed polymer particle (b) which are formed from the above-mentioned water-insoluble nature monomer (a), (d) Hydrophilic organic solvent which does not dissolve the polymer and the above-mentioned seed polymer particle (b) which dissolve a distributed stabilizer, (e) oil solubility polymerization initiator, and the (f) above-mentioned water-insoluble nature monomer (a), and are formed from this monomer.

[0006] In this conventional method, this seed polymer particle (b) is first swollen thru/or dissolved by making oil solubility polymerization initiators (e), such as water-immiscible organic solvents (c), such as monomers (a), such as a divinylbenzene, and toluene, and azobisisobutyronitril, absorb in seed polymer particles (b), such as a polystyrene particle, using the so-called dynamic swelling method.

[0007] Thereby, in order that the above-mentioned water-immiscible organic solvent (c) may dissolve a seed polymer particle (b), the drop in which the melt, the above-mentioned monomer (a), water-immiscible organic solvent (c), and

oil solubility polymerization initiator (e) of this seed polymer particle (b) were intermingled is obtained. If a temperature up is carried out in this condition, since an oil solubility polymerization initiator (e) exists, the monomer in the above-mentioned drop (a) carries out a polymerization (seed polymerization), the shell which consists of a polymerization coat of a monomer (a) is formed, and the seed polymer (b) which dissolved in the water-immiscible organic solvent (c) exists in that interior. In this way, if the obtained particle is dried, the water-immiscible organic solvent (c) of the core section volatilizes, and a seed polymer (b) adheres inside the shell which consists of a polymerization coat of a monomer (a), and constitutes the 2nd shell. Consequently, the hollow macromolecule particle which has the shell of two-layer structure is obtained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The latex which the approach of a publication takes at least 3 of the process which forms a main layer polymer, the process which forms an interlayer polymer, and the process which forms a surface layer polymer processes to as mentioned above at above-mentioned JP,6-248012,A, and contains the polymer particle of a three-tiered structure at least prepares, it is complicated and, in addition, the room of amelioration is still larger in the point which needs many processes of performing the process which carries out base processing of this latex, and the process which carries out acid treatment. Moreover, although the particle manufactured by this approach has obtained the empty capsid which has the husks of a three-tiered structure with a shell thickness of 30-45nm in the example of this official report, it has the trouble that the polymer particle which has the laminated structure of at least three or more layers must be prepared first originally.

[0009] The process which said hydrophilic organic solvent (f) is made to distribute aforementioned (a) - (e), and prepares a dispersed system also in an approach given in above-mentioned JP,8-20604,A on the other hand, 3 of the process which makes the seed polymer particle (b) by the dynamic swelling method swell, and the continuing seed polymerization process processes are needed, and, moreover, in addition, there is room of amelioration at the point which needs various kinds of raw materials and solvents including said seed polymer particle (b).

[0010] If it is indispensable, for example, a seed polymer (b) and (polystyrene) do not exist in it when using the above-mentioned dynamic swelling method, the colloid - and 276th volume (Colloid & Polymer Science) No. 7 (1998) the 638-642nd page, for example, page [638th] abstract column, of - polymer Science, especially use of a seed polymer particle (b) can manufacture a hollow macromolecule particle, there is and the purport publication is carried out. [no]

[0011] Moreover, since the shell has two-layer structure of the polymerization coat of the above-mentioned monomer (a), and the coat of the seed polymer (b) origin formed inside this coat, the synthetic stroke of the hollow macromolecule particle obtained by the approach of above-mentioned JP,8-20604,A is also complicated. After especially composition compounds a seed polymer beforehand, after mixing with a monomer, it must make it have to distribute, and must pass through the phase of performing a polymerization.

[0012] Moreover, it may be desired for a hollow macromolecule particle to have high voidage.

[0013] Therefore, shell is monolayer structure and the purpose of this invention is to offer a hollow macromolecule particle with large voidage.

[0014] Moreover, other purposes of this invention are to offer the approach that it is a short process and this hollow macromolecule particle can be manufactured by the simple approach.

[0015]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquired wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, and repeated examination from a viewpoint which improves especially the approach of above-mentioned JP,8-20604,A. Even if it does not use the above-mentioned seed polymer particle (b) made conventionally indispensable at the surprising thing, consequently, in the water solution of a distributed stabilizer (A) The mixture which consists of a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B')), an initiator (C), and a specific solvent (D) was distributed, and it found out that a hollow macromolecule particle can be manufactured at an easy process [say / presenting a suspension-polymerization reaction].

[0016] Furthermore, the hollow macromolecule particle from which this invention persons are obtained by the above-mentioned approach is the monolayer structure where the shell consists of a polymerization coat of the above-mentioned cross-linking monomer (B), or a copolymerization coat of the mixture of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B'), and found out that voidage was also large.

[0017] Based on these knowledge, examination is added further, it is completed, and this invention offers the next invention.

[0018] Term 1 Hollow macromolecule particle characterized by having the monolayer structure where are the hollow macromolecule particle which consists of shell and a centrum, and shell consists of the polymer of at least one sort of

cross-linking monomers, a copolymer, or a copolymer of at least one sort of cross-linking monomers, and at least one sort of monofunctional nature monomers.

[0019] Term 2 Hollow macromolecule particle given in the above-mentioned term 1 whose voidage the thickness of shell is 0.01-4 micrometers, and is 50 - 80% and whose mean particle diameter is 0.1-30 micrometers.

[0020] Term 3 The above-mentioned term 1 which shell becomes from 10 - 100 % of the weight of at least one sort of cross-linking monomers, and 90 - 0 % of the weight [of monofunctional nature monomers] a polymer or a copolymer, or hollow macromolecule particle given in 2.

[0021] Term 4 Hollow macromolecule particle given in either of the above-mentioned terms 1-3 which shell becomes from the polymer or copolymer of at least one sort of cross-linking monomers.

[0022] At least one sort of the polyfunctional monomer in which a term 5 cross-linking monomer has two or more polymerization nature duplex association (especially) A divinylbenzene, divinylbiphenyl, divinyl naphthalene, diallyl phthalate, It is at least one sort chosen from the group which consists of a triaryl SHIANU rate, ethylene glycol dimethacrylate, and tetraethylene glycol dimethacrylate. A monofunctional nature monomer A mono-vinyl aromatic series monomer, an acrylic monomer, A hollow macromolecule particle given in either of the above-mentioned terms 1-3 which are at least one sort chosen from the group which consists of a vinyl ester system monomer, a vinyl ether system monomer, a monoolefin system monomer, a halogenation olefin system monomer, and a diolefin.

[0023] term 6 the inside of the water solution of a distributed stabilizer (A) -- (i) -- at least one sort of cross-linking monomers (B) -- Or the mixture of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'), (ii) The polymer or copolymer of an initiator (C) and (iii) at least one sort of cross-linking monomers (B), Or the manufacture approach of a hollow macromolecule particle given in the above-mentioned term 1 characterized by distributing the mixture which consists of a solvent of water poor solubility with low compatibility (D) to the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'), and performing a suspension polymerization.

[0024] term 7 A solvent (D) has the property in which compatibility is low, to the polymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), a copolymer, or the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'). A solvent (D) and Mizuma's boundary tension (γ_X), In the relation between the polymer adsorption front face which presents a suspension polymerization with the solution which comes to dissolve the mixture of the solution which comes to dissolve a cross-linking monomer (B) in a solvent (D) or a cross-linking monomer (B), and a monofunctional nature monomer (B') in a solvent (D), and is obtained, and Mizuma's boundary tension (γ_P) (mN/m) The manufacture approach given in the above-mentioned term 6 which is the solvent with which conditions like $\gamma_X \geq \gamma_P$ are satisfied.

[0025] Term 8 A distributed stabilizer (A) is a giant-molecule distribution stabilizer (especially polyvinyl alcohol). At least one sort of the polyfunctional monomer in which a cross-linking monomer (B) has two or more polymerization nature duplex association (especially) A divinylbenzene, divinylbiphenyl, divinyl naphthalene, diallyl phthalate, It is at least one sort chosen from the group which consists of a triaryl SHIANU rate, ethylene glycol dimethacrylate, and tetraethylene glycol dimethacrylate. A monofunctional nature monomer (B') A mono-vinyl aromatic series monomer, an acrylic monomer, A vinyl ester system monomer, a vinyl ether system monomer, a monoolefin system monomer, It is at least one sort chosen from the group which consists of a halogenation olefin system monomer and a diolefin. An initiator (C) is meltable to a monomer. Azobisisobutyronitril, Cumene hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, dicumyl peroxide, [whether they are at least one sort of initiators chosen from G t-butyl peroxide, a benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, etc., and] Or the above-mentioned term 6 characterized by being a photopolymerization initiator and a solvent (D) being saturated hydrocarbon of carbon numbers 8-18 (especially 12-18) or the manufacture approach given in 7.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, first, the manufacturing method of this invention is explained and, subsequently the hollow macromolecule particle of this invention is explained.

[0027] the manufacturing method of manufacturing method this invention of the hollow macromolecule particle of this invention -- above -- the inside of the water solution of a distributed stabilizer (A) -- (i) -- at least one sort of cross-linking monomers (B) -- Or the mixture of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'), (ii) As opposed to the polymer of an initiator (C) and (iii) at least one sort of cross-linking monomers (B), a copolymer, or the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B') The mixture which consists of a solvent of water poor solubility with low compatibility (D) is distributed, and the manufacture approach of the hollow macromolecule particle characterized by performing a suspension-polymerization reaction is offered.

[0028] The distributed stabilizer (A) used by distributed stabilizer (A) this invention The above-mentioned cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B')), What has the operation with which it is made not united [the drop which distributed and formed underwater the mixture which consists of an initiator (C) and a solvent (D)] can use it from the large range. For example, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, ethyl cellulose, Macromolecule distribution stabilizers, such as polyacrylic acid, poly acrylic imide, polyethylene oxide, and the Pori (hydro oxy-stearin acid-g-methyl-methacrylate-co-methacrylic acid) copolymer, the Nonion system surfactant, an anion system surfactant, an amphoteric surface active agent, etc. are mentioned. Also in this, macromolecule distribution stabilizers, such as polyvinyl alcohol, are desirable.

[0029] Generally the amount of these distribution stabilizer (A) used is the mixture of ** cross-linking monomer (B) or a cross-linking monomer (B), and a monofunctional nature monomer (B'), although it can choose from the large range. It is desirable 0.001 - 1 weight section and to consider as the 0.01 - 0.1 weight section especially to a total of one weight section of a + ** (initiator C) + ** solvent (D).

[0030] Moreover, what is necessary is just to choose the concentration of a distributed stabilizer (A) suitably in the water solution of a distributed stabilizer (A), so that it may become the concentration with which the above-mentioned drop is not united. Generally, as for especially the concentration of a distributed stabilizer water solution, it is desirable to adjust to 0.1 - 0.5% of the weight of the range 0.001 to 10% of the weight.

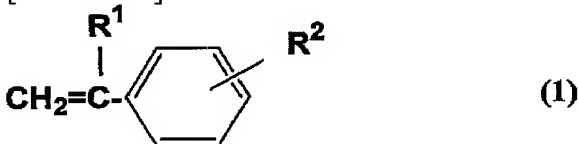
[0031] As a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B') cross-linking monomer (B), a polymerization sexual response radical, especially the polyfunctional monomer which has two or more (especially 2-4 pieces) polymerization nature duplex association can be illustrated, for example, a divinylbenzene, divinylbiphenyl, divinyl naphthalene, diallyl phthalate, a triaryl SHIANU rate, ethylene glycol dimethacrylate, and tetraethylene glycol dimethacrylate are mentioned. These are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0032] Moreover, a cross-linking monomer (B) is the range which does not check the effectiveness of this invention, and may use together with the monofunctional nature monomer (B') which has one polymerization sexual response radical. As this monofunctional nature monomer (B'), a mono-vinyl aromatic series monomer, an acrylic monomer, a vinyl ester system monomer, a vinyl ether system monomer, a monoolefin system monomer, a halogenation olefin system monomer, a diolefin, etc. are mentioned, for example. These are independent, or can mix and use two or more sorts.

[0033] As the above-mentioned mono-vinyl aromatic series monomer, the mono-vinyl aromatic hydrocarbon expressed with the following general formula (1), the vinyl biphenyl which may be permuted by the low-grade alkyl group, the vinyl naphthalene which may be permuted by the low-grade alkyl group are mentioned.

[0034]

[Formula 1]



[0035] [-- R1 is a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or a halogen atom among a formula, and R2 shows a hydrogen atom, low-grade alkyl group, and halogen atom, a -SO3Na radical, a lower alkoxy group, the amino group, or a carboxyl group.]

In the above-mentioned general formula (1), R1 has a hydrogen atom, a methyl group, or a desirable chlorine atom, and, as for R2, it is desirable that they are a hydrogen atom, a chlorine atom, a methyl group, or a -SO3Na radical.

[0036] As an example of the mono-vinyl aromatic hydrocarbon shown by the above-mentioned general formula (1), styrene, alpha methyl styrene, vinyltoluene, alpha-chloro styrene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, p-chloro styrene, styrene sulfonic-acid sodium, etc. are raised. Furthermore, the vinyl naphthalene permuted by low-grade alkyl groups, such as a vinyl biphenyl permuted by low-grade alkyl groups, such as a vinyl biphenyl, a methyl group, and an ethyl group, vinyl naphthalene, a methyl group, and an ethyl group, as the vinyl biphenyl which may be permuted by the low-grade alkyl group, and vinyl naphthalene which may be permuted by the low-grade alkyl group can be illustrated. these mono-vinyl aromatic series monomer is independent -- it is -- two or more kinds can be used together.

[0037] Moreover, as the above-mentioned acrylic monomer, the acrylic monomer expressed with the following general formula (2) is mentioned.

[0038]

[Formula 2]



[0039] [-- R3 shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula, and R4 shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-12, a phenyl group, the hydroxyalkyl radical of carbon numbers 1-6, a low-grade amino alkyl group, or a JI (C1-C4 alkyl) amino-(C1-C4) alkyl group.]

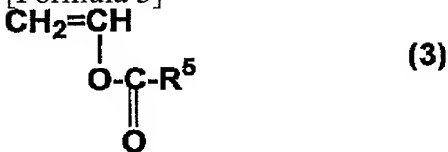
In a general formula (2), as for R3, it is desirable that they are a hydrogen atom or a methyl group, and R4 has a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-8, a phenyl group, a low-grade hydroxyalkyl radical, and a desirable low-grade amino alkyl group.

[0040] As an example of the above-mentioned acrylic monomer, acrylic-acid, methacrylic-acid, methyl-acrylate, ethyl-acrylate, butyl acrylate, acrylic-acid 2-ethyl EKISHIRU, acrylic-acid cyclohexyl, acrylic-acid phenyl, methyl-methacrylate, methacrylic-acid hexyl, 2-ethylhexyl methacrylate, acrylic-acid beta-hydroxyethyl, acrylic-acid gamma-hydroxy butyl, acrylic-acid delta-hydroxy butyl, methacrylic-acid beta-hydroxyethyl, acrylic-acid gamma-aminopropyl, acrylic-acid gamma-N, and N-diethylamino propyl etc. is mentioned.

[0041] As the above-mentioned vinyl ester system monomer, what is expressed with the following general formula (3) is mentioned.

[0042]

[Formula 3]



[0043] [-- R5 shows a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula.]

As an example of the above-mentioned vinyl ester system monomer, formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, etc. are mentioned.

[0044] As the above-mentioned vinyl ether system monomer, the vinyl ether system monomer expressed with the following general formula (4) is mentioned.

[0045]

[Formula 4]



[0046] [R6 show the alkyl group, phenyl group, or cyclohexyl radical of carbon numbers 1-12.]

As an example of the above-mentioned vinyl ether system monomer, vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl n-butyl ether, vinyl phenyl ether, the vinyl cyclohexyl ether, etc. are mentioned.

[0047] As the above-mentioned monoolefin system monomer, what is expressed with the following general formula (5) is mentioned.

[0048]

[Formula 5]



[0049] [-- even if R7 and R8 are a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula and it differs, respectively -- being the same.]

As an example of the above-mentioned monoolefin system monomer, ethylene, a propylene, butene-1, a pentene -1, and 4-methyl pentene-1 grade are mentioned.

[0050] As the above-mentioned halogenation olefin system monomer, a vinyl chloride and a vinylidene chloride can be raised, for example.

[0051] Furthermore, the butadiene and isoprene which are diolefins, a chloroprene, etc. can be included in a

monofunctional nature monomer.

[0052] And as suitable combination of the above-mentioned cross-linking monomer (B) and other monofunctional nature monomers (B'), the combination of a divinylbenzene is mentioned as a cross-linking monomer (B) as a monofunctional nature monomer (B') with styrene independence, acrylic ester independence, methacrylic ester independence, styrene, acrylic ester and styrene, methacrylic ester and acrylic ester, methacrylic ester, styrene and acrylic ester, and methacrylic ester.

[0053] When using together the above-mentioned monofunctional nature monomer (B'), as for especially a cross-linking monomer (B), i.e., the content rate of a polyfunctional monomer of having two or more polymerization nature functional groups, it is desirable that a cross-linking monomer (B) is 30 % of the weight or more 10% of the weight or more to the total quantity of a monofunctional nature monomer (B') and a cross-linking monomer (B).

[0054] the shell which is made to carry out the polymerization of these monomers, and is obtained -- the above -- even if few -- one sort of cross-linking (monomer B) 10-100 % of the weight -- especially -- 30 - 100 % of the weight, and the above -- even if few, it consists of the polymers or copolymers which consist of 70 - 0 % of the weight especially 90 - 0 % of the weight (B') of one sort of monofunctional nature monomers.

[0055] Although the amount of the above-mentioned cross-linking monomer (B) used or the amount of the mixture used of a cross-linking monomer (B) and the above-mentioned monofunctional nature monomer (B') can be suitably chosen according to the particle diameter of the hollow macromolecule particle made into the purpose, the thickness of shell, etc., generally it is desirable 0.1 - 2 weight section and to consider as 0.5 - 1 weight section especially to the said (solvent D) 1 weight section.

[0056] In the above-mentioned drop, the initiator (C) used by initiator (C) this invention makes the polymerization of the mixture of a cross-linking monomer (B) or a cross-linking monomer (B), and the above-mentioned monofunctional nature monomer (B') start, and an oil solubility polymerization initiator can use it widely. For example, a meltable thing is mentioned to monomers, such as peroxides, such as azo compounds, such as azobisisobutyronitril which is a radical polymerization initiator, and cumene hydroperoxide, tert butylhydroperoxide, dicumyl peroxide, G t-butyl peroxide, a benzoyl peroxide, lauroyl peroxide. Moreover, the photopolymerization initiator which carries out polymerization initiation by light, such as ultraviolet rays, may be used. As such a photopolymerization initiator, if it is oil solubility, especially, it will not be restricted and what is used from the former will be mentioned.

[0057] It is desirable the 0.005 - 0.1 weight section and to make especially the amount of the above-mentioned initiator (C) used into the 0.01 - 0.05 weight section to the cross-linking (monomer B) 1 weight section or the mixture 1 weight section of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B').

[0058] Although the solvent (D) used by solvent (D) this invention dissolves the mixture of the above-mentioned cross-linking monomer (B) or a cross-linking monomer (B), and a monofunctional nature monomer (B'), and a polymerization initiator (C) The compatibility over the polymer obtained from at least one sort of cross-linking monomers (B), a copolymer, or the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B) and at least one sort of monofunctional nature monomers (B') is low. If the phase separation of these polymers or a copolymer is promoted and formation of the polymerization coat of a cross-linking monomer (B) or the polymerization coat of the mixture of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B') is not barred, various kinds of organic solvents can be used.

[0059] As the above-mentioned solvent (D), the saturated hydrocarbon of carbon numbers 8-18, especially carbon numbers 12-18 can be illustrated, for example. As a desirable solvent (D), hexadecane is mentioned especially.

[0060] In this invention, it is not limited to the above-mentioned hydrocarbons as the above-mentioned solvent (D). Compatibility has a low property to the polymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), a copolymer, or the copolymer of at least one sort of cross-linking monomers (B), and at least one sort of monofunctional nature monomers (B'). And a solvent (D) and Mizuma's boundary tension (γ_X), A cross-linking monomer (B) is dissolved in a solvent (D) under the conditions of this invention manufacture approach. In the relation between the polymer adsorption front face which presents a suspension polymerization with the solution which comes to dissolve the mixture of the becoming solution or a cross-linking monomer (B), and a monofunctional nature monomer (B') in a solvent (D), and is obtained, and Mizuma's boundary tension (γ_P) (mN/m) The solvent with which conditions like $\gamma_X \geq \gamma_P$ are satisfied can use it widely.

[0061] Although the amount of the above-mentioned solvent (D) used can be suitably chosen from the large range, generally it is desirable 1 - 5 weight section and to consider as 1 - 2 weight section especially to the monomer (namely, mixture of cross-linking monomer (B) or cross-linking monomer (B), and monofunctional nature monomer (B')) 1 weight section.

[0062] At distributed process this invention, it is a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer

(B) and said monofunctional nature monomer (B')) in the water solution of the above-mentioned distributed stabilizer (A). The mixture which contains an initiator (C) and said solvent (D) at said operating rate is distributed, and a suspension polymerization is performed.

[0063] As for the mixture of a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')), an initiator (C), and said solvent (D), it is desirable that it is a homogeneity solution, and it is formed by mixing these 3 component. What is necessary is for there to be especially no limitation as temperature at the time of mixing, for example, just to mix at about 0-30 degrees C.

[0064] In this way, subsequently the obtained cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')), an initiator (C), and the homogeneity solution of said solvent (D) are distributed in the water solution of the above-mentioned distributed stabilizer (A).

[0065] Although it is desirable to use it in per water-solution 100 weight section of a distributed stabilizer (A), 1 - 50 weight section, and an amount that serves as 3 - 20 weight section especially as for this homogeneity solution, it is not limited to especially this range.

[0066] The approach that the distributed approaches by mechanical shearing force, such as a homogenizer and the film emulsifying method, etc. are well-known as the distributed approach can adopt many things. Although the temperature conditions in the case of distribution are not limited if they are below temperature that influences decomposition of a beginning-of-using agent, it is usually especially desirable below near a room temperature that it is about 0-30 degrees C.

[0067] With the above-mentioned distributed approach, it is a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')). The magnitude of the drop in which an initiator (C) and the homogeneity solution of said solvent (D) are distributed and formed becomes that in which the drop of the particle diameter from which versatility differs not mono dispersion but generally was intermingled. Therefore, it has the particle diameter from which the hollow macromolecule particle finally obtained also differs.

[0068] On the other hand, by choosing the distributed approach, magnitude of a drop can be made into homogeneity and a mono dispersion drop can also be obtained. The approach of producing the mono dispersion drop by the film emulsifying method for having used porous glass (SPG) as an approach of obtaining such a mono dispersion drop, for example can be mentioned. When such particle diameter prepares the mono dispersion drop which was equal to homogeneity, the hollow macromolecule particle finally obtained also serves as mono dispersion to which particle diameter was equal to homogeneity.

[0069] In any case, although what is necessary is just to determine the mean particle diameter of the above-mentioned drop suitably according to the mean particle diameter of the hollow macromolecule particle considered as a request, it is desirable to be referred to as 0.5-10 micrometers especially generally 0.1-30 micrometers.

[0070] What is necessary is just to heat, agitating this water solution, in order to present a suspension polymerization with the water solution of a distributed stabilizer (A) with which the homogeneous mixture of the cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) obtained by carrying out suspension-polymerization ****, an initiator (C), and said solvent (D) was distributed.

[0071] As whenever [stoving temperature], in a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')), an initiator (C), and the drop of the homogeneous mixture of said solvent (D) Although it will not be limited especially if a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) is the temperature which is sufficient for polymerization initiation being carried out by the initiator (C), especially generally 50-70 degrees C is desirable 30-90 degrees C.

[0072] A suspension polymerization is performed until a desired hollow macromolecule particle is obtained. Although the time amount which a suspension polymerization takes is changed according to the class of the cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) to be used, an initiator (C), and said solvent (D) etc., generally it is about 3 - 24 hours.

[0073] Moreover, it is desirable to carry out under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen gas and an argon, on the occasion of a suspension polymerization.

[0074] In this way, by performing a suspension polymerization, it is a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')). In an initiator (C) and the drop of the homogeneous mixture of said solvent (D), a cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) carries out a polymerization. The shell which phase separation is promoted by existence of a solvent (D), consequently the polymer of the obtained cross-linking monomer (B) (or mixture of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) becomes from the shell of monolayer structure, i.e., the polymer of a cross-linking monomer (B), (or copolymer of a cross-linking monomer (B)

and said monofunctional nature monomer (B')) is formed. On the other hand, a solvent (D) will be in the condition that endocyst was carried out at the core section.

[0075] Thus, after using the obtained hollow giant-molecule particle with dispersion liquid (suspension), and filtering it and rinsing it if needed, it is the gestalt of fine particles and various applications can be presented with it. Furthermore, various applications can also be presented with the gestalt which removed the solvent (D) which exists in a centrum by approach [of drying the hollow polymer particle of the gestalt of suspension or fine particles under the temperature of 20-300 degrees C, and conditions with a pressure of about 1-100000Pa], natural evaporation, and reduced pressure processing etc.

[0076] In addition, in this invention, the hollow of a hollow macromolecule particle is the meaning included not only when air exists in a centrum, but when the above-mentioned solvent (D) etc. exists in the centrum. This is because it has the concealment nature grant effectiveness and the glossy grant effectiveness as a polymer pigment, even if a solvent etc. exists in a centrum.

[0077] The hollow macromolecule particle obtained by the approach of hollow macromolecule particle this invention of this invention is the monolayer structure where that shell consists of a polymer (or copolymer of a cross-linking monomer (B) and said monofunctional nature monomer (B')) of a parenchyma top cross-linking monomer (B) like previous statement, and the hollow macromolecule particles of the three-tiered structure obtained by said conventional method or two-layer structure differ greatly in this point.

[0078] the polymer which constitutes shell -- the above -- even if few -- one sort of cross-linking (monomer B) 10-100 % of the weight -- especially -- 30 - 100 % of the weight, and the above -- even if few, it is [90 - 0 % of the weight (B') of one sort of monofunctional nature monomers] desirable that it is the polymer or copolymer which consists of 70 - 0 % of the weight especially. moreover, the polymer which constitutes shell -- the above -- even if few, you may be the polymer or copolymer of one sort of cross-linking monomers (B).

[0079] In this invention, although based on the amount of the cross-linking monomer (B) used etc., generally shell is firm and it has the description that voidage is large. Typically, 0.01-4 micrometers especially of thickness of the shell of the hollow macromolecule particle of this invention are 0.05-1 micrometer. Moreover, especially voidage is 60 - 70% 50 to 80%.

[0080] Here, in this specification, "voidage" is computed according to the following formula.

[0081] Voidage (%) = $(r_h/r_p) \times 3 \times 100$ (r_h is the radius (1/2 of the outer diameter of shell) of an empty capsid among a formula, and r_p is a radius for a centrum (1/2 of the bore of shell).)

Moreover, although the particle diameter of the hollow macromolecule particle of this invention can be adjusted by changing the magnitude of said drop, as for especially the mean particle diameter of the hollow macromolecule particle of this invention, generally, it is desirable that there are 0.1-30 micrometers in the range of 0.5-10 micrometers. The particle diameter of the hollow macromolecule particle in this case is particle diameter at the time of measuring with an electron microscope or an optical microscope.

[0082] Moreover, if the mono dispersion drop to which particle diameter gathered before said suspension polymerization is adjusted like previous statement, the hollow macromolecule particle of this invention obtained will also serve as mono dispersion to which particle diameter was equal.

[0083]

[Effect of the Invention] The hollow macromolecule particle of this invention can be used as microcapsule support as organic white pigments as a polymer pigment added in the coating agent of paper.

[0084] Since [that particle size is large and] especially the hollow macromolecule particle of this invention has large voidage, it becomes possible [being able to contain much air in that centrum, consequently also giving properties, such as adiathermic and insulation].

[0085] Furthermore, since voidage is large and the coat of the hollow polymer particle obtained by this invention is thin, it also has the function to diffuse the low-molecular-weight matter from the interior of a particle to the exterior. Therefore, the hollow polymer particle obtained by this invention can also be used as a drug delivery system and a microcapsule which enclosed perfume etc.

[0086] Moreover, since the process of this invention does not need alkali treatment etc., the hollow polymer particle obtained is excellent also in properties, such as alkali resistance.

[0087] Furthermore, the process of the hollow polymer particle of this invention does not need a special facility or equipment, but can perform them easily by low cost, and becomes possible [offering the hollow macromolecule particle of high performance simple].

[0088]

[Example] Below, an example and the example of a comparison are hung up and this invention is explained in more

detail. It is for making an understanding of this invention easy, and these examples do not limit this invention and various modification is possible for them.

[0089] 15g of water solutions which were dissolved in water and obtained polyvinyl alcohol (polymerization-degree 1700, whenever [saponification] 88%) 50mg as an example 1(a) distribution stabilizer (A) was made to suspend the solution which carries out 5mg of benzoyl peroxides as divinylbenzene 250mg and an initiator (C), and comes to carry out homogeneity mixing of the hexadecane 250mg as a solvent (D) as a cross-linking monomer (B).

[0090] The approach of suspension was performed under the conditions under agitating speed 1000rpm and a room temperature, using a homogenizer as equipment. The drop of the obtained suspension was that whose mean particle diameter is about 10 micrometers.

[0091] (b) Subsequently, under nitrogen-gas-atmosphere mind, agitating, at 70 degrees C, it heated and the suspension polymerization of the suspension was carried out for 24 hours.

[0092] When microscope observation of the obtained dispersion liquid was carried out, the hollow macromolecule particle of the shape of a real ball with a mean particle diameter of about 10 micrometers was obtained. The endocyst of the hexadecane was carried out to the core section. The thickness of shell was about 1 micrometer and voidage was about 60%. In this way, the microphotography of the obtained hollow macromolecule particle is shown in drawing 1 .

[0093] (c) By filtering the dispersion liquid obtained above using a filter paper, isolating a hollow macromolecule particle, and drying under the temperature of about 70 degrees C, and conditions with a pressure of about 100000Pa (under an atmospheric pressure), the hexadecane of the core section evaporated and the macromolecule particle of the hollow which connoted air inside was obtained.

[0094] When microscope observation of the obtained hollow macromolecule particle was carried out, the hollow macromolecule particle of the shape of a real ball with a mean particle diameter of about 10 micrometers was obtained. The endocyst of the air was carried out to the core section. The thickness of shell was about 1 micrometer. Voidage was about 60%.

[0095] In 15g of water solutions which were dissolved in water and obtained polyvinyl alcohol (polymerization-degree 1700, whenever [saponification] 88%) 50mg as an example 2(a) distribution stabilizer (A), as mixture of a cross-linking monomer (B) and a monofunctional nature monomer (B') 51.7 % of the weight of divinylbiphenyl, 23.6 % of the weight of ethyl vinyl biphenyls, 6.2 % of the weight of methylvinyl biphenyls, and 5.8 % of the weight of vinyl biphenyls -- and -- in addition to this -- a non-polymerization nature component (a diethyl biphenyl --) The solution which carries out 5mg of benzoyl peroxides as 250mg of mixture which consists of 12.7 % of the weight and initiators (C), such as an ethyl biphenyl, and comes to carry out homogeneity mixing of the hexadecane 250mg as a solvent (D) was made to suspend.

[0096] The approach of suspension was performed under the conditions under agitating speed 1000rpm and a room temperature, using a homogenizer as equipment. The drop of the obtained suspension was that whose mean particle diameter is about 10 micrometers.

[0097] (b) Subsequently, under nitrogen-gas-atmosphere mind, agitating, at 70 degrees C, it heated and the suspension polymerization of the suspension was carried out for 24 hours.

[0098] When microscope observation of the obtained dispersion liquid was carried out, the hollow macromolecule particle of the shape of a real ball with a mean particle diameter of about 10 micrometers was obtained. The endocyst of the hexadecane was carried out to the core section. The thickness of shell was about 1 micrometer and voidage was about 60%. In this way, the microphotography of the obtained hollow macromolecule particle is shown in drawing 2 .

[0099] (c) By filtering the dispersion liquid obtained above using a filter paper, isolating a hollow macromolecule particle, and drying under the temperature of about 70 degrees C, and conditions with a pressure of about 100000Pa (under an atmospheric pressure), the hexadecane of the core section evaporated and the macromolecule particle of the hollow which connoted air inside was obtained.

[0100] When microscope observation of the obtained hollow macromolecule particle was carried out, the hollow macromolecule particle of the shape of a real ball with a mean particle diameter of about 10 micrometers was obtained. The endocyst of the air was carried out to the core section. The thickness of shell was about 1 micrometer. Voidage was about 60%.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a drawing substitution photograph (microphotography) in which the particulate structure of the hollow macromolecule particle of this invention manufactured in the example 1 is shown.

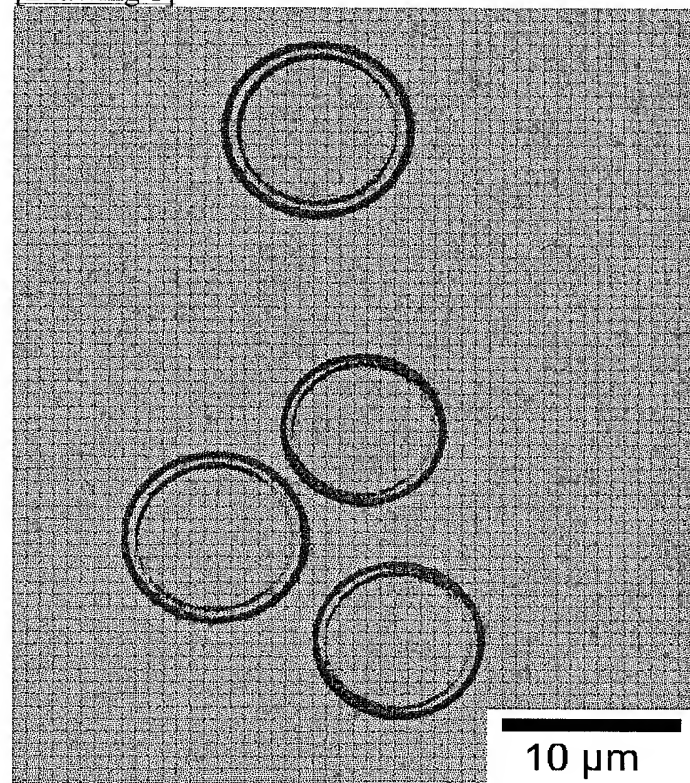
[Drawing 2] Drawing 2 is a drawing substitution photograph (microphotography) in which the particulate structure of the hollow macromolecule particle of this invention manufactured in the example 2 is shown.

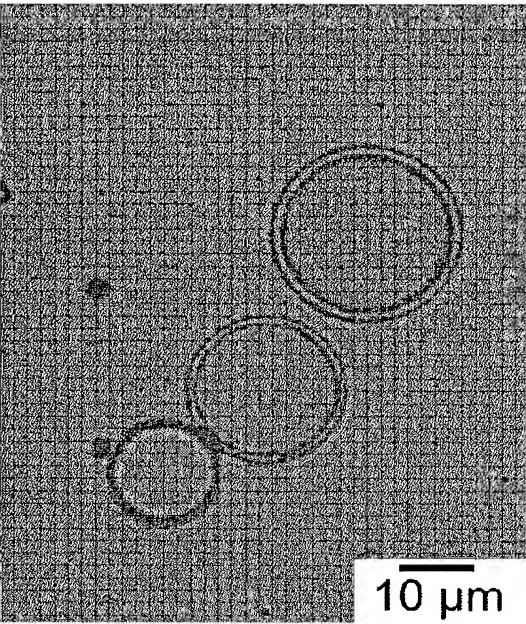
[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS[Drawing 1][Drawing 2]



[Translation done.]